

1 / 1 OuterPatent

(19)



JAPANESE PATENT OFFICE

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: 2001019993 A

(43) Date of publication of application: 23.01.2001

(51) Int. Cl. C11D 1/75
C11D 3/20, C11D 17/08

(21) Application number: 11198011

(22) Date of filing: 12.07.1999

(71) Applicant: KAO CORP

(72) Inventor: MARUTA KAZUNARI
ISHIKAWA AKIRA
OGURA NOBUYUKI
YOKOTA YUKINAGA
IDE KAZUTOSHI

(54) LIQUID DETERGENT

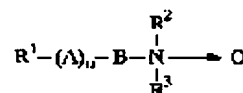
(57) Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain the subject liquid detergent that has excellent detergent effect and is particularly suitable for tableware and clothes by using an anionic surfactant, a specific surfactant, and a specific compound.

SOLUTION: This liquid detergent comprises (A) an anionic surfactant (for example, alkylbenzenesulfonate salt or the like), (B) a surfactant of the formula (R1 is a 1-17C hydrocarbon; A is -CONH-, -COO-; n is 0, 1;

B is a 1-5C alkylene where B is methylene in n=1; R2 and R3 are each a 1-3C alkyl, hydroxyalkyl) and (C) a compound of the formula: R4-OCH2CH(OH)CH2OH (R4 is a 1-18C hydrocarbon) In a preferred embodiment, the content of the component A is 0.1-50 wt.%, the component B is 0.1-30 wt.% and the component C is 0.5-30 wt.%, in addition, the weight ratio of the component A to the component B is 50/50-80/20.

COPYRIGHT: (C)2001, JPO



BEST AVAILABLE COPY

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号
特開2001-19993
(P2001-19993A)

(43)公開日 平成13年1月23日(2001.1.23)

(51)Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テームコード(参考)
C 1 1 D 1/75		C 1 1 D 1/75	4 H 0 0 3
3/20		3/20	
17/08		17/08	

審査請求 未請求 請求項の数1 O L (全 7 頁)

(21)出願番号 特願平11-198011
(22)出願日 平成11年7月12日(1999.7.12)

(71)出願人 000000918
花王株式会社
東京都中央区日本橋茅場町1丁目14番10号
(72)発明者 丸田 一成
和歌山県和歌山市湊1334 花王株式会社研
究所内
(72)発明者 石川 晃
和歌山県和歌山市湊1334 花王株式会社研
究所内
(74)代理人 100063897
弁理士 古谷 馨 (外3名)

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 液体洗浄剤

(57)【要約】

【課題】 洗浄効果に優れた液体洗浄剤を提供する。

【解決手段】 (a)陰イオン界面活性剤、(b)特定
のアミノオキシド型界面活性剤、及び(c)一般式(I)
の化合物を含有する液体洗浄剤。

$R^4-OCH_2CH(OH)CH_2OH$ (I)

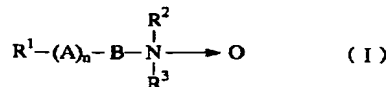
[式中 R^4 は炭素数1~18の炭化水素基である。]

1

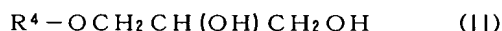
【特許請求の範囲】

【請求項 1】 (a) 陰イオン界面活性剤、(b) 一般式 (I) の界面活性剤、及び (c) 一般式 (II) の化合物を含有する液体洗浄剤。

【化 1】



【式中 R^1 は炭素数 7～17 の炭化水素基であり、A は $-CONH-$ 又は $-COO-$ であり、n は 0 又は 1 の数である。又、B は、炭素数 1～5 のアルキレン基であり、n=0 の時、B はメチレン基である。 R^2 、 R^3 は炭素数 1～3 のアルキル基又はヒドロキシアルキル基である。】



【式中 R^4 は炭素数 1～18 の炭化水素基である。】

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は液体洗浄剤に関する

【0002】

【従来技術】 一般家庭で使用される液体洗浄剤は、金属、ガラス、セラミック、プラスチックなどを対象とした硬表面用洗浄剤や着用した衣類の汚れを除去するための衣料用洗浄剤を挙げることができる。しかしながら衣料の衿・袖口汚れや食器あるいは台所廻りの油污れなどは非常に頑固であるため、通常の界面活性剤だけでは満足できる洗浄力が得られない。このため洗浄剤に溶剤を配合することにより洗浄効果を高める試みがなされているが未だ満足できるものではなかった。

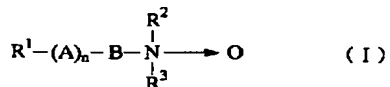
【0003】 従って、本発明の目的は、洗浄効果に優れた液体洗浄剤、特に食器用又は衣料用として好適な液体洗浄剤を提供することにある。

【0004】

【課題を解決するための手段】 本発明は、(a) 陰イオン界面活性剤、(b) 一般式 (I) の界面活性剤、及び (c) 一般式 (II) の化合物を含有する液体洗浄剤に関する。

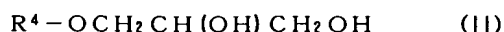
【0005】

【化 2】



【0006】 【式中 R^1 は炭素数 7～17 の炭化水素基であり、A は $-CONH-$ 又は $-COO-$ であり、n は 0 又は 1 の数である。又、B は、炭素数 1～5 のアルキレン基であり、n=0 の時、B はメチレン基である。 R^2 、 R^3 は炭素数 1～3 のアルキル基又はヒドロキシアルキル基である。】

2



【式中 R^4 は炭素数 1～18 の炭化水素基である。】

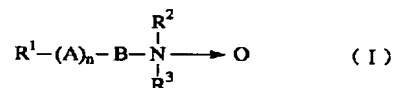
【0007】

【発明の実施の形態】 本発明で用いる (a) 成分は陰イオン界面活性剤であり、具体的にはアルキルベンゼンスルホン酸塩、アルキル又はアルケニルエーテル硫酸塩、アルキル又はアルケニル硫酸塩、オレフィンスルホン酸塩、アルカンスルホン酸塩、脂肪酸塩、アルキル又はアルケニルエーテルカルボン酸塩、 α -スルホ脂肪酸塩若しくはそのエステルを挙げることができ、特に炭素数 8～18、好ましくは 10～14、エチレンオキシド付加モル数が 1～8、好ましくは 1～6 のアルキル又はアルケニルエーテル硫酸塩、炭素数 8～16、好ましくは 10～14 の直鎖アルキルベンゼンスルホン酸塩、又は炭素数 8～18、好ましくは 10～16 のアルキル又はアルケニル硫酸塩から選ばれる 1 種以上を用いることが好ましい。対イオンは、アルカリ金属、アルカリ土類金属、アンモニウム、アルカノールアミンから選ばれる 1 種以上であり、好ましくはナトリウム、カリウム、マグネシウム、アンモニウムから選ばれる 1 種以上である。

【0008】 本発明では (b) 成分として一般式 (I) の化合物を配合する。

【0009】

【化 3】



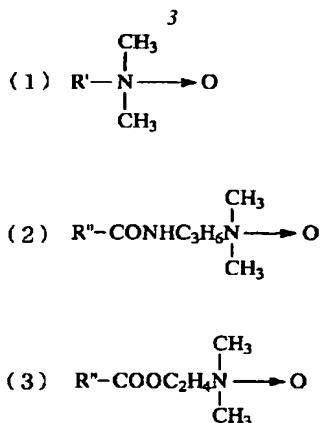
【0010】 【式中 R^1 は炭素数 7～17、好ましくは 9～15 の炭化水素基、好ましくはアルキル基又はアルケニル基であり、A は $-CONH-$ 又は $-COO-$ であり、n は 0 又は 1 の数である。又、B は、炭素数 1～5 のアルキレン基であり、n=0 の時、B はメチレン基である。 R^2 、 R^3 は炭素数 1～3 のアルキル基又はヒドロキシアルキル基である。】

このような化合物の好ましい具体例としては以下の

(1)～(3) の化合物を挙げることができ、特に (1) 又は (2) の化合物が洗浄性能の点で好ましい。

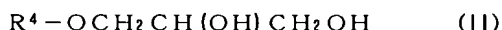
【0011】

40 【化 4】



【0012】〔ここでR' は炭素数10～16のアルキル基、R''は炭素数9～15のアルキル基である。〕。

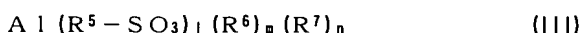
【0013】本発明は、(c)成分として下記一般式(II)の化合物を使用する。



〔式中R⁴ は炭素数1～18、好ましくは3～11、より好ましくは3～8の炭化水素基、好ましくはアルキル基又はアルケニル基である。〕

一般式(II)の化合物はR⁴-OHとエピハロヒドリンやグリシドール等のエポキシ化合物をBF₃等の酸触媒を用いて反応させて製造する方法が一般的である。また、このような製造方法では、グリセリル基が多数付加したアルキルポリグリセリルエーテル多量体が一般式

(II)の化合物中に20%以上存在する。本発明では上記多量体が多く混入した一般式(II)の化合物を使用しても差し支えないが、異性体及び多量体を20重量%未満、好ましくは15重量%以下に低減したものが好ましく、特に一般式(III)のアルミニウム触媒を用いて一般式(II)の化合物を製造することが好ましい。



〔式中、R⁵ は置換基を有していてもよい炭化水素(ハロゲン化アルキル基を除く)を示し、R⁶ は置換基を有していてもよい炭化水素基、置換基を有していてもよい脂肪族炭化水素オキシ基又はハロゲン原子を示し、R⁷ は置換基を有していてもよい芳香族炭化水素オキシ基を示す。1、m、及びnはそれぞれ0～3の数であり、1+m+n=3である。但し、1は0ではない。〕

該触媒の製法としては例えばトリアルキルアルミニウム、トリアルコキシアルミニウム又はトリハロゲン化アルミニウムにスルホン酸類等を反応させて、該アルミニウム化合物のアルキル基、アルコキシ基又はハロゲン基を該スルホン酸塩類で1部又は全部置換した後、残りのアルキル基、アルコキシ基又はハロゲン基を更に適当なアルコール類又はフェノール類で置換することにより製造することができる。該置換反応は、炭化水素やアルコール等の溶媒中で加熱混合することにより行われる。

【0014】本発明で上記アルミニウム触媒を使用する

(3)

場合は、エピハロヒドリンやグリシドール等のエポキシ化合物をR²-OHに対して0.5～1.5モル倍量、好ましくは1.0～1.2モル倍量使用し、一般式(II)のアルミニウム触媒をR²-OHに対して0.001～0.1モル倍量、好ましくは0.01～0.05モル倍量用い、反応温度を10～120℃、好ましくは70～110℃で1～5時間反応することが良好である。

【0015】本発明の液体洗浄剤には(a)成分を好ましくは0.1～50重量%、特に好ましくは0.5～30重量%、(b)成分を好ましくは0.1～30重量%、好ましくは0.5～20重量%、(c)成分を好ましくは0.5～30重量%、特に好ましくは1～20重量%配合することが洗浄性能の点で好ましい。さらに(a)/(b)の重量比は、50/50～80/20であることが好ましい。

【0016】本発明では上記必須成分以外に(a)成分及び(b)成分以外の界面活性剤、アルカリ剤、金属封鎖剤、安定化剤を配合しても差し支えない。

【0017】(a)成分及び(b)成分以外の界面活性剤として、陽イオン界面活性剤、非イオン界面活性剤、両性界面活性剤の1種以上を使用することができる。陽イオン界面活性剤としては、4級アンモニウム塩類等が、非イオン界面活性剤としてはポリオキシアルキレンアルキル又はアルケニルエーテル、アルキルグリコシド、グルコースアミド等が、両性界面活性剤としてはスルホベタイン、カルボベタイン等が挙げられる。これらの中でも特に炭素数8～18、好ましくは10～14、平均付加モル数5～50、好ましくは6～30のポリオキシエチレンアルキル又はアルケニルエーテル、少なくとも1つの炭素数10～18のアルキル基又はアルケニル基を有する4級アンモニウム塩が好ましい。その他の界面活性剤は、洗浄性能の点から液体洗浄剤中に好ましくは0.1～40重量%、特に0.1～30重量%配合することが望ましい。

【0018】本発明には上記、(a)～(c)成分以外に洗浄力を更に高めるために、アルカリ剤を配合することが好ましい。アルカリ剤としては水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化カルシウム等の水酸化物、炭酸ナトリウム、炭酸カリウム、セスキ炭酸ナトリウム等の炭酸塩、珪酸ナトリウム、珪酸カリウム等の珪酸塩類、モノエタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、モノメチルモノエタノールアミン等のアルカノールアミン類を挙げることができ、特に水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、モノエタノールアミン及びモノメチルモノエタノールアミンが好ましい。これらアルカリ剤は、洗浄効果の点から好ましくは0.01～20重量%、特に好ましくは0.1～20重量%である。

【0019】また、本発明の液体洗浄剤には、金属イオン封鎖剤を配合してもよい。金属イオン封鎖剤として(1)フィチン酸等のリン酸系化合物又はその塩

類、(2) エタン-1, 1-ジホスホン酸、エタン-1, 1, 2-トリホスホン酸、エタン-1-ヒドロキシ-1, 1-ジホスホン酸及びその誘導体、エタンヒドロキシ-1, 1, 2-トリホスホン酸、エタン-1, 2-ジカルボキシ-1, 2-ジホスホン酸、メタンヒドロキシホスホン酸等のホスホン酸又はその塩類、(3) 2-ホスホノブタン-1, 2-ジカルボン酸、1-ホスホノブタン-2, 3, 4-トリカルボン酸、 α -メチルホスホノコハク酸等のホスホノカルボン酸又はその塩類、

(4) アスパラギン酸、グルタミン酸、グリシン等のアミノ酸又はその塩類、(5) ニトリロ三酢酸、イミノ二酢酸、エチレンジアミン四酢酸、ジエチレントリアミン五酢酸、グリコールエーテルジアミン四酢酸、ヒドロキシエチルイミノ二酢酸、トリエチレントトラアミン六酢酸、ジエンコル酸等のアミノポリ酢酸又はその塩類、

(6) ジグリコール酸、オキシジコハク酸、カルボキシメチルオキシコハク酸、クエン酸、乳酸、酒石酸、シュウ酸、リンゴ酸、オキシジコハク酸、グルコン酸、カルボキシメチルコハク酸、カルボキシメチル酒石酸等の有機酸又はその塩類、(7) アミノポリ(メチレンホスホン酸)もしくはその塩類、又はポリエチレンポリアミンポリ(メチレンホスホン酸)もしくはその塩類等が挙げられる。これらの中で、上記(2)、(5)及び(6)から選ばれる1種以上が好ましい。このような金属イオン封鎖剤の配合量は、洗浄性能の点から好ましくは0.01~30重量%、特に好ましくは0.01~15重量%が望ましい。

【0020】本発明では相安定化剤としてエタノール、エチレングリコール、プロピレングリコール、イソプロパノール、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、グリセリン、ソルビトールを含有することが好ましく、特に分子量200~2000のポリエチレングリコールを好ましくは0.05~5重量%、特に好ましくは0.1~3重量%配合することが安定性の点で望ましい。

【0021】また、低温安定化剤としてベンゼンスルホン酸塩類、トルエンスルホン酸塩類、キシレンスルホン酸塩類、クメンスルホン酸塩類から選ばれる1種以上を配合することが好ましい。このような低温安定化剤は洗浄剤中に好ましくは0.05~5重量%、好ましくは0.1~4重量%配合することが望ましい。

【0022】色相安定化剤として、亜硫酸塩等の還元剤を配合することが好ましい。還元剤は亜硫酸ナトリウムの場合0.01~1.0重量%混合してもよい。

【0023】本発明ではその他、分散剤、酸化防止剤、香料、色素、防腐・防霉剤、増粘剤等を所望により添加しても良い。

【0024】

【実施例】合成例1(c-1の合成)

イソアミルアルコール158g(1.78mol)、ア

ルミニウムトリイソプロポキシド3.61g(17.7mmol)及びp-フェノールスルホン酸9.40g(5.4mol)を1Lナスフラスコに入れ、攪拌しながら90℃まで昇温した。更に減圧下(200mmHg)1時間攪拌後、100℃まで昇温し、エピクロルヒドリン170gを30分で滴下し、更に3時間攪拌した。この反応混合物を50℃に保ち、48%水酸化ナトリウム水溶液800mlを1時間で滴下し、更に3時間攪拌後、400mlの水を加え、分層させた。水層を除去した後、油層を500mlの水で2回洗浄し、粗反応物を280g得た。次に粗反応物140g、水140g、ラウリン酸7.64g及び水酸化カリウム2.14gを2Lオートクレーブに入れ、攪拌しながら157℃まで昇温した。5時間攪拌後、室温まで冷却し、反応物を500mlの酢酸エチルで抽出し、更に300mlの水で2回洗浄し、酢酸エチルを減圧留去した。ガスクロマトグラフィーによる分析の結果(c)成分に相当する、一般式(II)中のR⁴がイソアミル基の化合物が95%得られた。なお、多量体は4%であった。

【0025】合成例2(c-2の合成)

合成例1においてイソアミルアルコールに代えて、n-オクタノール1.78molを用いた以外は同様の方法で製造した。(c)成分に相当する、一般式(II)中のR⁴がn-オクチル基の化合物が88%得られた。なお、多量体は9.3%であった。

【0026】合成例3(c-3の合成)

合成例1においてイソアミルアルコールに代えて、n-ドデカノール1.78molを用いた以外は同様の方法で製造した。(c)成分に相当する、一般式(II)中のR⁴がn-ドデシル基の化合物が86%得られた。なお、多量体は10.2%であった。

【0027】合成例4(c-4の合成)

イソアミルアルコール158g(1.78mol)、BF₃エチルエーテル錯体(東京化成)4.9g(34.9mmol)を1Lナスフラスコに入れ、攪拌しながらエピクロルヒドリン170gを30分で滴下し、更に3時間攪拌した。この反応混合物を50℃に保ち、48%水酸化ナトリウム水溶液800mlを1時間で滴下し、更に3時間攪拌後、400mlの水を加え、分層させた。水層を除去した後、油層を500mlの水で2回洗浄し、粗反応物を272g得た。次に粗反応物140g、水140g、ラウリン酸7.64g及び水酸化カリウム2.14gを2Lオートクレーブに入れ、攪拌しながら157℃まで昇温した。5時間攪拌後、室温まで冷却し、反応物を500mlの酢酸エチルで抽出し、更に300mlの水で2回洗浄し、酢酸エチルを減圧留去した。分析の結果(c)成分に相当する、一般式(II)中のR⁴がイソアミル基の化合物が61%得られた。なお、多量体は35%であった。

【0028】実施例

(a) 成分

・LAS；C₁₂直鎖アルキルベンゼンスルホン酸ナトリウム

・SLES；ポリオキシエチレンラウリルエーテル硫酸ナトリウム（エチレンオキサイド平均付加モル数2.5）

・SLS；ラウリル硫酸ナトリウム

(b) 成分

・LDAO；ラウリルジメチルアミノオキシド

・LAPAO；N-ラウロイルアミノプロピル-N,N-ジメチルアミノオキシド

その他成分

・MAQAC；炭素数16, 18（含有比3：7）のモノアルキルトリメチルアンモニウムクロリド

・POELE；ポリオキシエチレンラウリルエーテル（エチレンオキサイド平均付加モル数平均付加モル数10）

・MEA；モノエタノールアミン

・PEG；ポリエチレングリコール、重量平均分子量1000

・PPG；ポリプロピレングリコール、重量平均分子量1000

*・PG；プロピレングリコール

・pTS；p-トルエンスルホン酸ナトリウム

・MA/DIB；マレイン酸/ジイソブテン（50/50モル比）共重合体、分子量1万。

【0029】①衣料用液体洗浄剤

上記化合物及びc-1～c-4を用いて表1の液体洗浄剤を作製し、下記に示す脱脂率により洗浄力を評価した。結果を表1に示す。

＜脱脂率の測定法＞前記人工汚染布を5×5cmに裁断し、人工汚染布1枚当たり0.2gの洗浄剤を2×2cmの面積に塗布し、5枚1組をターゲットメータにて100rpmで洗浄した（水温20℃、硬度4°DH、洗浄時間10分、5分間水道水で流水すすぎ）。洗浄後、洗浄剤を塗布した部分を2×2cmに正確に切り取り、5枚1組をクロロホルムを溶媒として12時間ソックスレー抽出を行った。また、未洗浄の人工汚染布も同様の操作で抽出した。抽出液のクロロホルムをエバポレータで減圧留去し、得られた抽出トリオレインの量を求め、次式により脱脂率を測定した。

【0030】

【数1】

$$\text{脱脂率 (\%)} = \frac{\text{未洗浄汚染布の抽出量} - \text{洗浄後汚染布の抽出量}}{\text{未洗浄汚染布の抽出量} \times \text{洗浄力評価}} \times 100$$

【0031】

【表1】

			実施例				比較例		
			1	2	3	4	1	2	3
配合成分 (重量%)	(a)成分	LAS		10	10				
		SLES	25	5	5	25	25	25	
		SLS		5	5				
	(b)成分	LDAO	10		10		10		35
		LPAO		10		10			
	(c)成分	c-1	5					5	5
		c-2		5					
		c-3			5				
		c-4				5			
	MAQAC		5	5	5	5	5	5	5
	POELE		5	5	5	5	5	5	5
	MEA		4	4	4	4	4	4	4
	クエン酸		1	1	1	1	1	1	1
	PEG		0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
	PG		5	5	5	5	5	5	5
	エタノール		5	5	5	5	5	5	5
	pTS		0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
MA/DIB		1	1	1	1	1	1	1	
水		残部	残部	残部	残部	残部	残部	残部	
合計			100重量%						
pH*			10.5	10.5	10.5	10.5	10.5	10.5	10.5
性能評価	脱脂率(%)		93	92	86	88	80	82	75

*: pHはN/10NaOH水溶液及びN/10H₂SO₄水溶液により調製した。

【0032】②食器用洗浄剤

上記化合物を用いて表2の液体洗浄剤を作製し、下記に示す洗浄力を評価した。結果を表2に示す。

＜洗浄力の評価法＞牛脂に、指示薬としてスタンレッド（赤色素、和光純薬工業（株）製）を0.1重量%添加したモデル汚れ2.5gを白色陶磁皿（直径25cm）に塗布したものを、表2の洗浄剤3g及び水（硬度3.5DH、Mgイオン/Caイオン=1/3の調製水を使用）27gを染み込ませたスポンジ（10.5×

7.5×4.0cm、材質：ポリウレタンフォーム）を用いて手洗い洗浄した。皿上の色素が除去できたかどうかを目視判断しながら、すすぎ操作を加えず皿上の色素が除去できなくなるまで連続的に洗浄作業を行い、最終的に洗浄できた皿の枚数（有効洗浄枚数：3枚以上なら合格レベル）により評価した。

【0033】

【表2】

			実施例					比較例		
			5	6	7	8	9	4	5	6
配合成分（重量％）	(a)成分	SLES	15	15	15	15	15	15	25	
	(b)成分	LDAO	10		10		4	10		25
		LAPAO		10		10				
	(c)成分	c-1	5				5		5	5
		c-2		5						
		c-3			5					
		c-4				5				
	POELE		3	3	3	3	3	3	3	3
	PPG		1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
	エタノール		5	5	5	5	5	5	5	5
	pTS		1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
水		残部	残部	残部	残部	残部	残部	残部	残部	
合計		100重量％								
pH*			7	7	7	7	7	7	7	7
性能評価	洗浄枚数	6	6	4	5	5	3	3	3	3

*: pHはN/10NaOH水溶液及びN/10H₂SO₄水溶液により調製した。

フロントページの続き

(72) 発明者 小倉 信之
和歌山県和歌山市湊1334 花王株式会社研
究所内
(72) 発明者 横田 行永
和歌山県和歌山市湊1334 花王株式会社研
究所内

(72) 発明者 井手 一敏
和歌山県和歌山市湊1334 花王株式会社研
究所内
Fターム(参考) 4H003 AB19 AB27 AB31 AC08 AC15
AC17 AE05 BA12 DA01 DA17
EB04 EB06 EB08 EB14 EB22
EB32 EB34 EB36 ED02 ED28
FA04 FA28